

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-305258

(43)Date of publication of application : 02.11.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/00
B41N 1/14
G03F 7/004
G03F 7/039

(21)Application number : 11-286658

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1999

(72)Inventor : NAKAMURA IPPEI
KUNIDA KAZUTO

(30)Priority

Priority number : 11036074 Priority date : 15.02.1999 Priority country : JP

(54) POSITIVE TYPE PLANOGRAPHIC PRINTING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type planographic printing material having high sensitivity to IR laser beam, excellent in development latitude and shelf stability and capable of directly making a printing plate from a digital signal by incorporating a polyfunctional amine compound, a water-insoluble and alkaline water-soluble polymer and an IR absorber.

SOLUTION: The planographic printing material contains at least a polyfunctional amine compound, a water-insoluble and alkaline water-soluble polymer and an IR absorber. The number of the functional groups of the polyfunctional amine compound is preferably 2-10. The polyfunctional amine compound interacts strongly with alkali-soluble groups in the alkaline water-soluble polymer and stabilizes the film structure of a photosensitive film of the planographic printing material. The polyfunctional amine compound is preferably soluble or dispersible in water, and if it has sufficient water solubility or dispersibility to nearly neutral water, a developer penetrates up to the interior of the film in alkali development and excellent developability is ensured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-305258

(P2000-305258A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 1 1 4
	5 0 5		5 0 5
7/039		7/039	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 52 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-286658

(22) 出願日 平成11年10月7日 (1999.10.7)

(31) 優先権主張番号 特願平11-36074

(32) 優先日 平成11年2月15日 (1999.2.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 一平

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型平版印刷用材料

(57) 【要約】

【課題】 赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて、コンピューター等のデジタルデータから記録することにより直接製版安定性に優れたポジ型平版印刷用材料を提供すること。

【解決手段】 下記の構成成分を含有するポジ型平版印刷用材料である。

(A) 多官能アミン化合物

(B) 水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子

(C) 赤外線吸収剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、下記(A)～(C)を含有するポジ型平版印刷用材料。

(A) 多官能アミン化合物

(B) 水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子

(C) 赤外線吸収剤

【請求項2】 前記(A)多官能アミン化合物の官能基の数が、2以上10以下であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型平版印刷用材料。

【請求項3】 前記(A)多官能アミン化合物が、水溶性であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型平版印刷用材料。

【請求項4】 前記(A)多官能アミン化合物が、水分散性であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型平版印刷用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広くは赤外線波長域に感応性を有するポジ型平版印刷用材料に関し、特に、コンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なポジ型平版印刷用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザおよび半導体レーザ(以下、「赤外線レーザ」という場合がある。)は、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。これらの赤外線レーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する際の記録光源として非常に有用である。従って、このような赤外線記録光源に対し、感応性の高い画像記録材料、即ち、赤外線照射により光化学反応等が起り、現像液に対する溶解性が大きく変化する画像記録材料への要望が近年高まっている。

【0003】このような赤外線レーザにて記録可能な画像記録材料として、米国特許第4,708,925号に記載されている、オニウム塩、フェノール樹脂及び分光増感剤より構成される記録材料がある。この画像記録材料は、オニウム塩とフェノール樹脂により発現する、現像液に対する溶解抑制効果を利用したポジ型画像記録材料である。

【0004】ところで、赤外線は、従来の露光用光源として使用されていた紫外線よりもエネルギーが低いため、赤外線の露光により、画像記録材料の現像液に対する溶解性が大きく変化するような光反応等を化合物に起こさせるのは困難である。例えば、W097/39894号公報では、赤外線吸収剤と、アルカリ水溶液に可溶な高分子バインダーからなる画像記録材料について提示されているが、この画像記録材料では、レーザ照射される材料の表面では、光熱変換の結果起こるポジ作用(未

露光部は現像抑制され、露光部ではそれが解除または消失される)に優れているが、表面近傍で発生した熱が材料の深部まで十分に到達せず、深部でのポジ作用は不十分であった。その結果、アルカリ現像しても、非露光部と露光部のディスクリミネーションが明瞭になりにくく、感度および現像ラチチュードの点で問題があった。

【0005】また、熱分解性の高いジアゾニウム塩を光熱分解物質として添加した例が、特開平7-20629号公報に提案されているが、この感材は赤外線レーザに対する感度及び現像ラチチュードは改善されているものの、経時により感度が低下する等保存安定性が悪く、製品管理等の点で問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて、コンピュータ等のデジタルデータから記録することにより直接製版が可能であり、赤外線レーザに対し高感度で、かつ現像ラチチュードに優れ、しかも経時による保存安定性に優れたポジ型平版印刷用材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、赤外線を放射して直接製版することのできるポジ型平版印刷用材料の構成成分に着目して鋭意検討した結果、多官能アミン化合物を、水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子(以下、単に「アルカリ水可溶性高分子」ということがある。)と併用することにより、前記多官能アミン化合物が上記アルカリ水可溶性高分子中のアルカリ可溶性基との間で強く相互作用し、感光膜の膜構造が安定に固定化される。画像形成の際に、非画像部では外部からの赤外線等のエネルギーによって相互作用が解除されてアルカリ可溶性に変化するが、相互作用がアルカリ可溶性高分子、赤外線吸収剤および多官能アミン化合物による複合・相補的なものであるために、アルカリ可溶性高分子と赤外線吸収剤との組み合わせより大きな解除が起こるものと考えられ、高感度化、画像形成のディスクリミネーションが達成できることを見出した。また、溶解性の経時変動が抑制され、平版印刷用材料の感度変動を抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、前記目的は、少なくとも下記の構成成分を含有するポジ型平版印刷用材料により達成される。

(A) 多官能アミン化合物

(B) 水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子

(C) 赤外線吸収剤

【0009】本発明のポジ型平版印刷用材料に含有する(A)多官能アミン化合物の官能基の数は、2以上10以下であることが好ましい。また、本発明のポジ型平版印刷用材料に含有する(A)多官能アミン化合物は、水

溶性であることが望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポジ型平版印刷用材料について詳細に説明する。

【多官能アミン化合物】本発明のポジ型平版印刷用材料は、多官能アミン化合物を含有する。この多官能アミン化合物は、後述のアルカリ水可溶性高分子と併存させることにより、該高分子中のアルカリ可溶性基と強く相互作用し、平版印刷用材料の感光膜の膜構造を安定化する作用（以下、「架橋性作用」ということがある。）を有する。

【0011】本発明に用いる多官能アミン化合物とは、官能基数が少なくとも2以上のアミン化合物のことをいう。官能基数が1つであると架橋性作用が生じないため本発明においては不適切となる。官能基数の下限としては3以上であることが、より強固なネットワークを形成できるため好ましい。官能基数の上限としては、製造適性の観点、および多官能性基間の強固な相互作用による不溶性錯体を形成しないために、10以下であることが好ましく、より好ましくは6以下である。

【0012】本発明に用いる多官能アミン化合物は、水溶性または水分散性であることが好ましい。いわゆる中性程度の水で十分な水溶性または水分散性を有するものとすれば、後述のアルカリ現像の際、現像液が平版印刷用材料の内部まで十分に浸透し、画像のディスクリミネーションを損なうことなく現像性に優れたものとし得る。なお、本発明において「水溶性」の能力としては、水に対し0.5g/リットル以上溶解することが好ましい。また、「水分散性」の能力としては、水に対し0.5g/リットル以上分散することが好ましい。

【0013】本発明に用いる多官能アミン化合物は、現像性の観点より、オニウム構造を有しないことが好ましい。本発明に好適に用いられる多官能アミン化合物としては、市販の多官能重合性モノマーにアミン化合物を付加した化合物が挙げられる。

【0014】好適に用いられる多官能重合性モノマーとしては、アクリレートモノマーとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキ

サアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が、

【0015】エポキシモノマーとして、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、トリフェニロールメタントリグリシジルエーテル、テトラフェニロールエタングリシジルエーテル等が挙げられる。

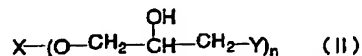
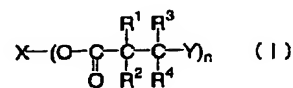
【0016】これらの多官能重合性モノマーはアンモニアもしくは1級または2級のアミン化合物と付加体を形成し、本発明に用いる多官能アミン化合物を形成することができる。

【0017】多官能アミンと付加体を形成するアミン化合物は、アンモニアもしくは1級または2級のアミンであれば特に限定されるものではない。好ましいアミン化合物としては、炭素数2~12のアミン化合物が好ましく、ジメチルアミン、ジエチルアミン、モルホリン、ピロリジン、ピペリジン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、メチルフェニルアミン、ブライメンアミンTM類（ローム・アンド・ハース・ジャパン（株）製）等が挙げられる。また、グリシン、アラニン等のアミノ酸類も好適に使用することができる。

【0018】多官能重合性モノマーとアミンの付加体の好ましい例としては、下記一般式（I）および（II）に示すものが挙げられる。

【0019】

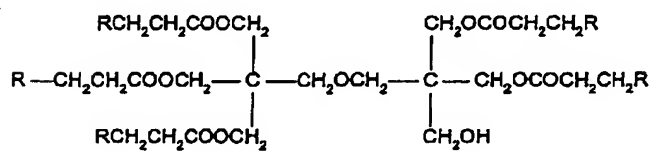
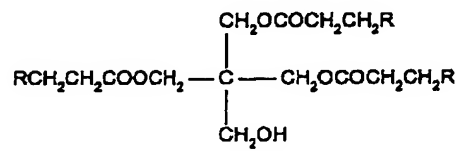
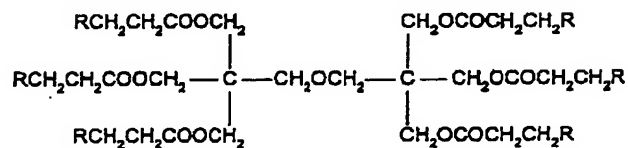
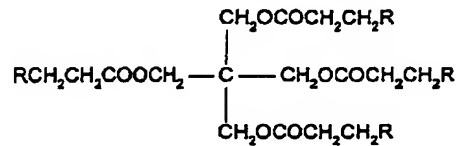
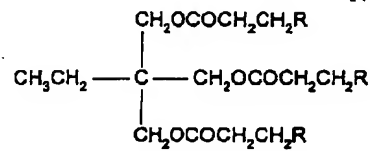
【化1】



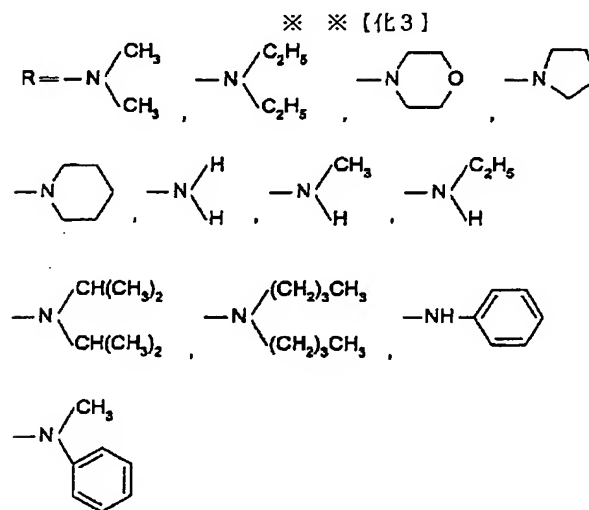
【0020】上記式中、Xはn価の有機基を表し、R¹~R⁴は各々独立に水素原子またはアルキル基を表し、Yは-NR⁵R⁶を表し、R⁵、R⁶は各々独立に水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基を表し、R⁵、R⁶は互いに結合して環を形成してもよい。また、nは2~10の整数を表す。

【0021】本発明に用いられる多官能アミン化合物は、1種類単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。本発明において好適に用いられる多官能アミン

化合物の具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに * [0022]
制限されるものではない。 * [化2]



[0023]



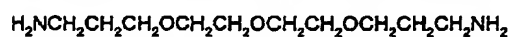
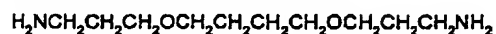
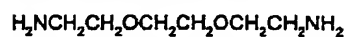
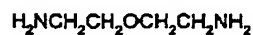
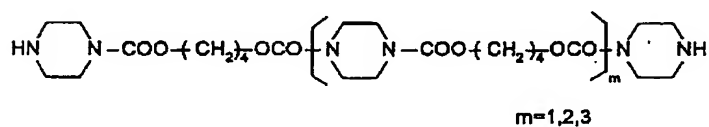
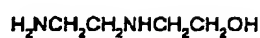
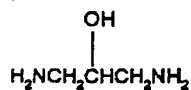
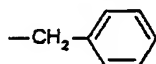
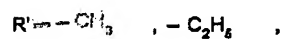
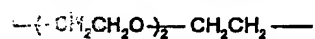
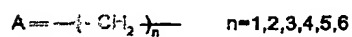
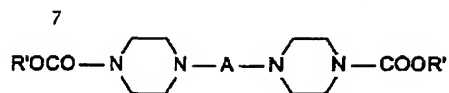
[0024]

[化4]

(5)

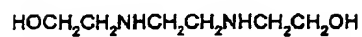
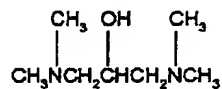
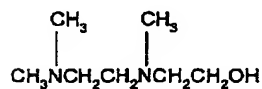
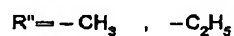
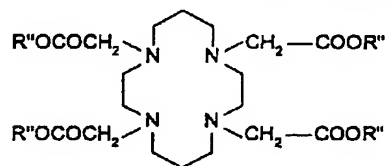
特開 2000-305258

8



[0025]

* * [化5]

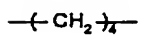
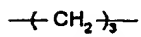
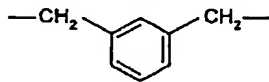
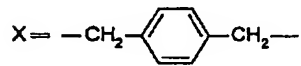
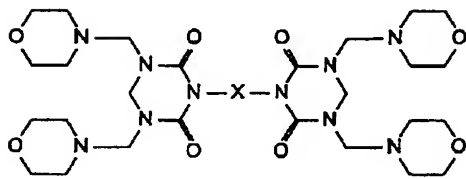
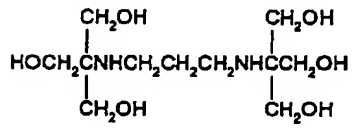
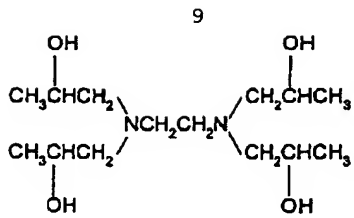


[0026]

[化6]

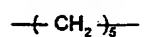
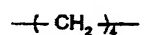
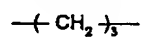
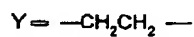
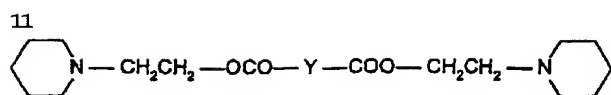
(6)

[0027]
[化7]

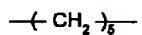
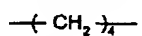
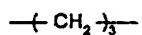
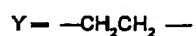
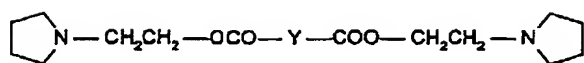
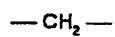


(7)

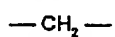
特開2000-305258



単結合

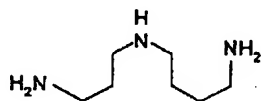
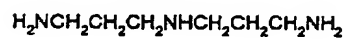
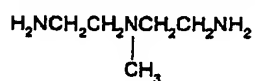
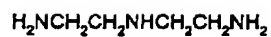


単結合



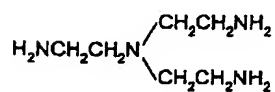
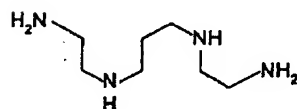
[0028]

[化8]



30

40



50

[0029]

[化9]

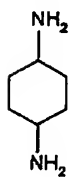
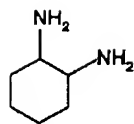
(8)

特開 2000-305258

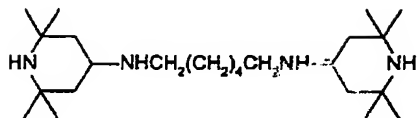
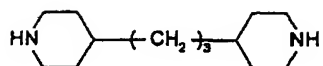
14

13

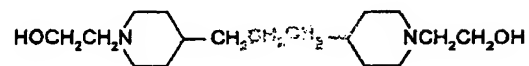
[0030]
[化10]



10



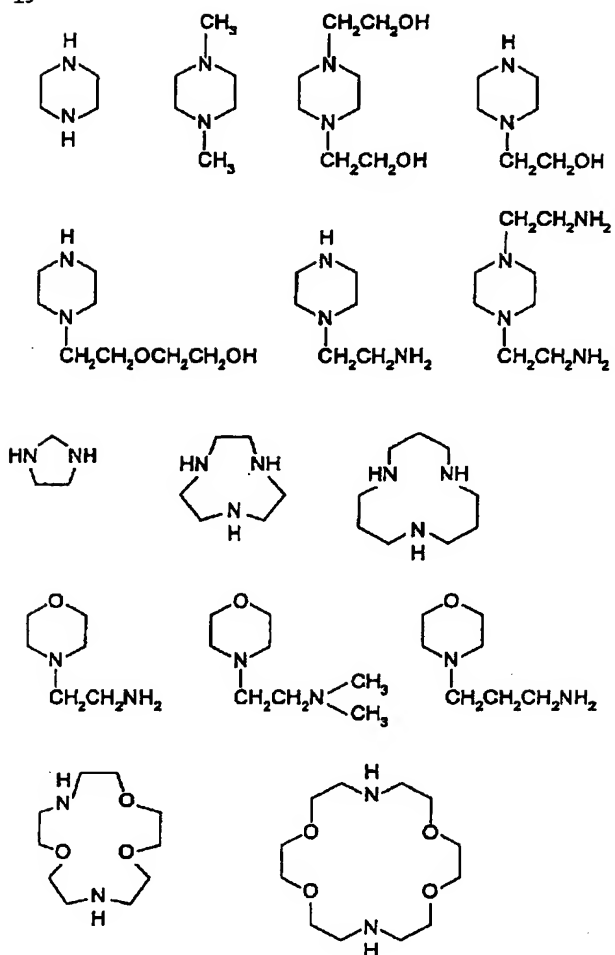
20



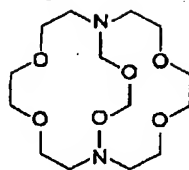
(9)

15

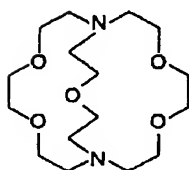
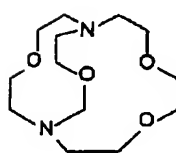
16

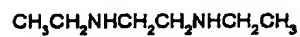
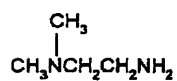
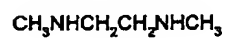
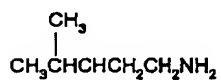
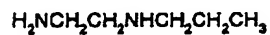
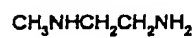
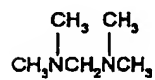
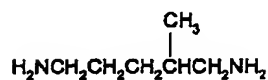
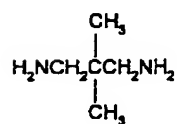
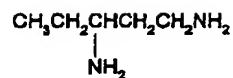
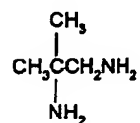
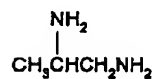
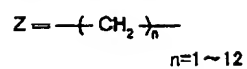
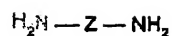


[0031]
[化11]



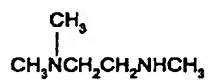
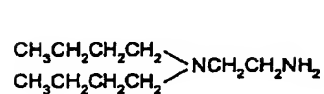
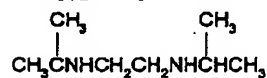
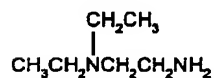
[0032]
[化12]





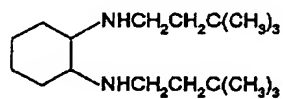
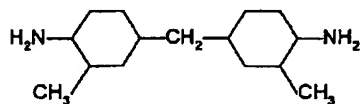
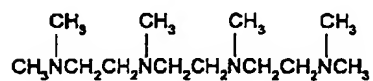
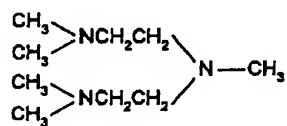
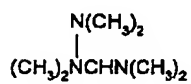
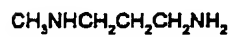
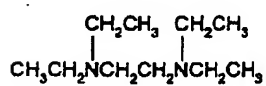
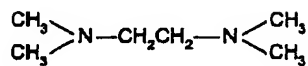
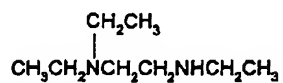
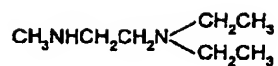
[0033]

* * [化13]

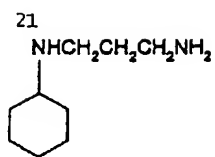
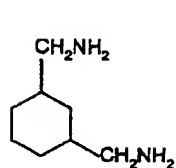


[0034]

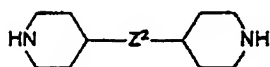
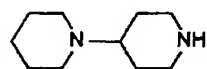
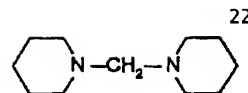
[化14]



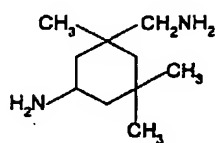
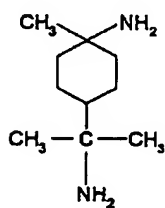
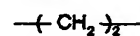
(12)



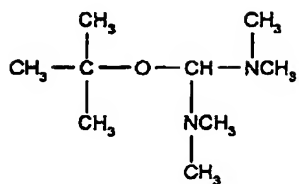
*



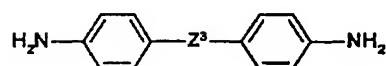
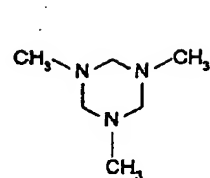
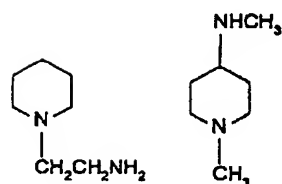
Z²—単結合



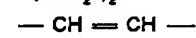
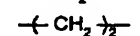
10



20



Z³— $\text{—CH}_2\text{—}$



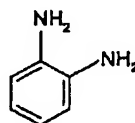
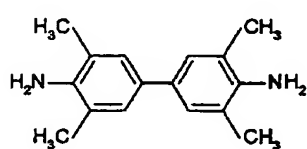
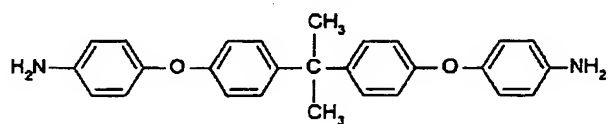
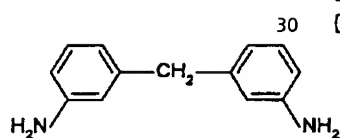
*

[0036]

[化16]

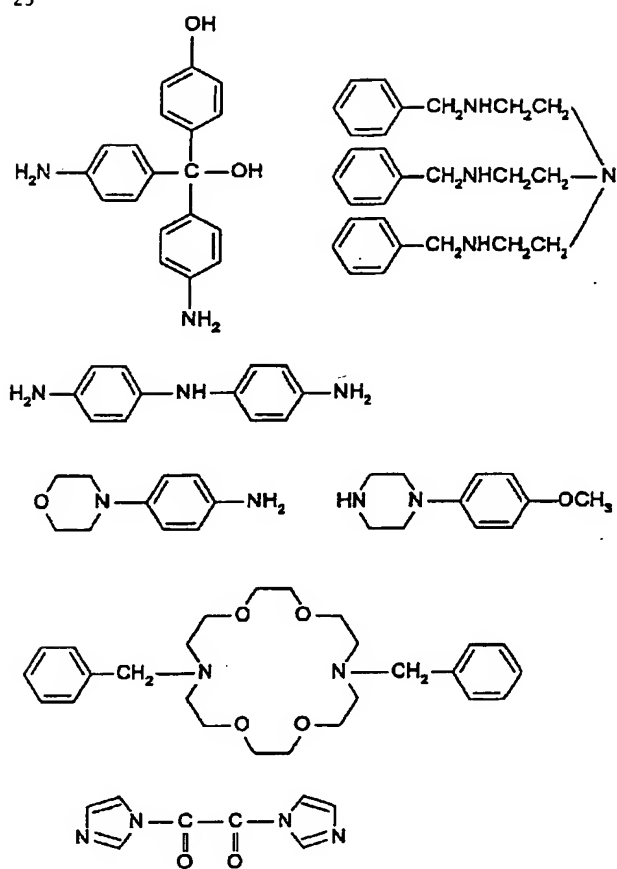
[0037]

[化17]



[0038]

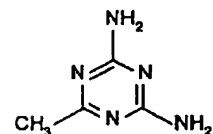
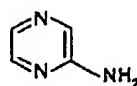
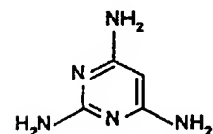
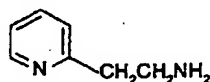
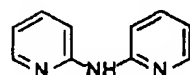
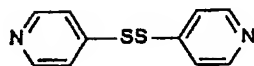
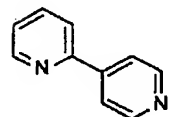
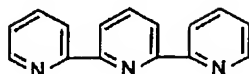
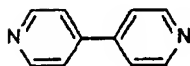
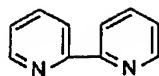
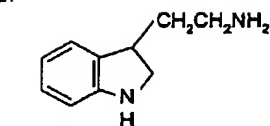
[化18]



[0040]

[化20]

27



【0041】以下に、本発明における多官能アミン化合物の具体的な合成例を示す。なお、以下の合成例により得られる多官能アミン化合物AおよびEは、後述の実施例において用いているものである。また、本発明で用いる多官能重合性モノマーとアミン化合物の付加体である多官能アミン化合物は、多官能重合性モノマーの重合性部位の一部がアミンと付加体を形成していない化合物を不純物として含有してもよい。その場合の不純物の含有率は50重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であることがさらに好ましい。

【0042】(多官能アミン化合物Aの合成)ペンタエリスリトールテトラアクリレート(ATMMT、新中村化学(株)製)6.4gをメタノール50mlに溶解し、室温で攪拌し、モルホリン8.7gを滴下した。発熱をともない反応が進行した後に、さらに60℃に加熱して5時間反応液を攪拌した。反応後、溶媒を減圧留去し、多官能アミン化合物Aを主成分とする油状物15gを得た。

【0043】(多官能アミン化合物Eの合成)ペンタエリスリトールテトラアクリレート(ATMMT、新中村化学(株)製)6.4gをメタノール50mlに溶解し、室温で攪拌し、ピロリジン7.1gを滴下した。発

熱をともない反応が進行した後に、さらに60℃に加熱して5時間反応液を攪拌した。反応後、反応溶液中の析出物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去することで、多官能アミン化合物Eを主成分とする油状物13gを得た。

【0044】本発明における多官能アミン化合物は、平版印刷用材料において、後述の他の構成成分を含む層(すなわち感光層)中に添加してもよいし、隣接する他の層、たとえば下塗り層に添加してもよい。本発明において、「平版印刷用材料」という場合には、感光層のみならず、本発明における多官能アミン化合物が添加される層を含むすべての層を構成する材料を包括する概念とする。

【0045】本発明において多官能アミン化合物を感光層に添加する場合に、その添加量としては、(B)アルカリ水可溶性高分子に対して3重量%~50重量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは10重量%~20重量%の範囲である。3重量%未満であると、本発明の効果が十分に発揮されないため好ましくなく、一方、50重量%を超えると塗布適性および皮膜性が低下するため好ましくない。

【0046】本発明において多官能アミン化合物を隣接する他の層、たとえば下塗り層に添加する場合に、その

添加量としては、 $2\text{mg}/\text{m}^2 \sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。

【0047】〔(B)水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子〕本発明のポジ型平版印刷版用材料における感光層を構成する材料では、バインダーポリマーとして、(B)水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子(アルカリ水可溶性高分子)、即ち、高分子中の主鎖および/または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を用いる。従って、本発明のポジ型平版印刷版用材料はアルカリ性の現像液で現像可能なものである。中でも、下記(1)～(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖および/または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

【0048】(1)フェノール基(—Ar—OH)

(2)スルホンアミド基(—SO₂NH—R)

(3)置換スルホンアミド系酸基(以下、「活性イミド基」という。)

(—SO₂NHCOR、—SO₂NHSO₂R、—CONHSO₂R)

(4)カルボン酸基(—CO₂H)

(5)スルホン酸基(—SO₃H)

(6)リン酸基(—OPO₃H₂)

【0049】上記(1)～(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0050】上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基および(3)活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0051】上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1)フェノール基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(m-、p-、またはm-/p-混合のいずれでもよい)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げるができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いること

もできる。

【0052】フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシステレン等が挙げられる。

【0053】具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシステレン、m-ヒドロキシステレン、p-ヒドロキシステレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等が挙げられる。

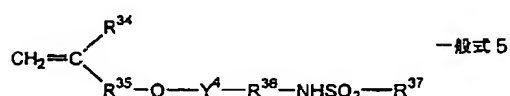
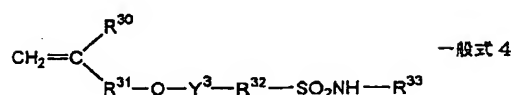
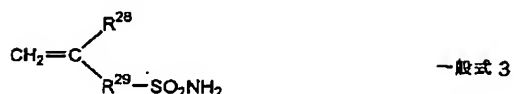
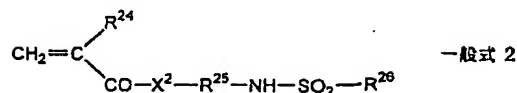
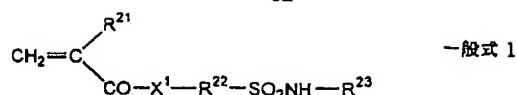
【0054】アルカリ水可溶性高分子の重量平均分子量は、 $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$ で、数平均分子量が $2.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの高分子を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0055】(2)スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げるができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホン基または置換スルホンイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式1～5で表される化合物が挙げられる。

【0056】

【化21】

31



【0057】〔式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^{27}-$ を表す。 R^{21} 、 R^{24} は、それぞれ独立に水素原子または $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{28} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、 R^{28} 、 R^{37} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立に水素原子または $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{35} 、 R^{36} は、それぞれ独立に単結合、または置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 Y^3 、 Y^4 は、それぞれ独立に単結合、または $-\text{CO}-$ を表す。〕

【0058】一般式1～5で表される化合物のうち、本発明のポジ型平版印刷用材料では、特に、 m -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、 N -(p -アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、 N -(p -アミノスルホンルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

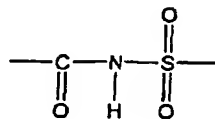
【0059】(3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることもできる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する

32

化合物を挙げることができる。

【0060】

【化22】



【0061】具体的には、 N -(p -トルエンスルホンル)メタクリルアミド、 N -(p -トルエンスルホンル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0062】(4) カルボン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることもできる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることもできる。

(6) リン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることもできる。

【0063】上記アルカリ水可溶性高分子のうち、特に、前記多官能アミン化合物との間で強い相互作用を得ることができる点から、(1) フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子であることが好ましい。

【0064】本発明のポジ型平版印刷版用材料に用いるアルカリ水可溶性高分子を構成する、前記(1)～

(6) より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

【0065】共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0066】前記共重合体は、共重合させる(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。本発明では、化合物を共重合して共重合体を形成する場合、その化合物として、前記(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物の例としては、下記(m1)～(m12)に挙げ

る化合物を例示することができる。

【0067】(m1) 例えば、 β -ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート 10 等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0068】(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。 20

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。 30

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

【0069】(m7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。 40

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

【0070】(m10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン 50

酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0071】本発明のポジ型平版印刷版用材料に用いるアルカリ水可溶性高分子としては、単独重合体、共重合体の別に関わらず、重量平均分子量が $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$ で、数平均分子量が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^3$ の範囲にあるものが感度および現像ラチチュードの点で好ましく、また、多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.0のものが好ましい。

【0072】本発明において共重合体を用いる場合、その主鎖および/または側鎖を構成する、前記(1)~(6)より選ばれる酸性基を有する化合物に由来する最小構成単位と、主鎖の一部および/または側鎖を構成する、(1)~(6)の酸性基を含まない他の最小構成単位と、の配合重量比は、現像ラチチュードの観点から、50:50~5:95の範囲にあるものが好ましく、40:60~10:90の範囲にあるものがより好ましい。

【0073】前記アルカリ水可溶性高分子は、それぞれ1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよく、ポジ型平版印刷版用材料における感光層を構成する材料の全固形分中、30~99重量%の範囲で用いるのが好ましく、40~95重量%の範囲で用いるのがより好ましく、更には50~90重量%の範囲で用いることが特に好ましい。アルカリ水可溶性高分子の上記使用量が30重量%未満である場合には、記録層の耐久性が悪化する傾向にあり、また、99重量%を越える場合には、感度、耐久性が低下する傾向があるためそれぞれ好ましくない。

【0074】本発明で使用されるアルカリ水可溶性高分子の合成の際に用いることができる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いることができる。

【0075】〔(C)赤外線吸収剤〕本発明のポジ型平版印刷用材料における感光層を構成する材料では、赤外線吸収剤として、高分子の構成単位間におけるポジ作用(未露光部は現像抑制され、露光部ではそれが解除または消失される)を及ぼす必要がある点で、オニウム塩型構造を有するものを使用することが好ましい。具体的には、シアニン色素、ビリリウム塩等の染料を好適に用いることができる。

【0076】好ましい上記染料としては、例えば、特開

昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、英国特許434、875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

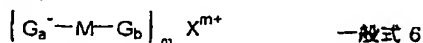
【0077】また、米国特許第5、156、938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、さらに、米国特許第3、881、924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4、327、169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4、283、475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0078】また、米国特許第4、756、993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料も好ましい染料として挙げることができる。

【0079】さらに、特願平10-79912号に記載のアニオン性赤外線吸収剤も、好適に使用することができる。アニオン性赤外線吸収剤とは、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造が無く、アニオン構造を有するものを指す。例えば、(c1)アニオン性金属錯体、(c2)アニオン性カーボンブラック、(c3)アニオン性フタロシアニン、さらに(c4)下記一般式6で表される化合物などが挙げられる。これらのアニオン性赤外線吸収剤の対カチオンは、プロトンを含む一価の陽イオン、或いは、多価の陽イオンである。

【0080】

【化23】



【0081】【G_a⁻はアニオン性置換基を表し、G_bは中性の置換基を表す。X^{m+}は、プロトンを含む1～m価のカチオンを表し、mは1ないし8の整数を表す。】

【0082】ここで、(c1)アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体架の中心金属および配位

子全体でアニオンとなるものを指す。

【0083】(c2)アニオン性カーボンブラックは、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合しているカーボンブラックが挙げられる。これらの基をカーボンブラックに導入するには、カーボンブラック便覧第三版(カーボンブラック協会編、1995年4月5日、カーボンブラック協会発行)第12頁に記載されるように、所定の酸でカーボンブラックを酸化する等の手段をとればよい。

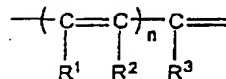
【0084】このアニオン性カーボンブラックのアニオン性基に、対カチオンとしてオニウム塩がイオン結合してなるアニオン性赤外線吸収剤は本発明に好適に用いられるが、カーボンブラックにオニウム塩が吸着した吸着物は、本発明において好適に用いられるアニオン性赤外線吸収剤には包含されず、また、単なる吸着物では本発明の効果は得られない。

【0085】(c3)アニオン性フタロシアニンは、フタロシアニン骨格に、置換基として先に(c2)の説明において挙げたアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを指す。

【0086】次に、前記(c4)一般式6で表される化合物について、詳細に説明する。一般式6中、Mは共役鎖を表し、この共役鎖Mは置換基や環構造を有していてもよい。共役鎖Mは、下記式で表すことができる。

【0087】

【化24】



【0088】〔式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基を表し、これらは互いに連結して環構造を形成していてもよい。nは、1～8の整数を表す。〕

【0089】上記一般式6で表されるアニオン性赤外線吸収剤のうち、以下のA-1～A-19のものが、好ましく用いられる。

【0090】

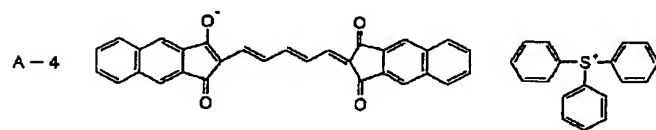
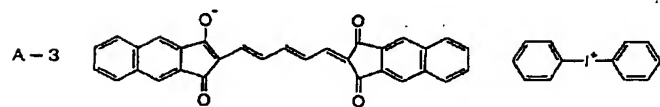
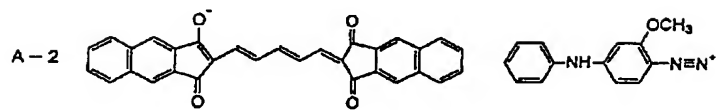
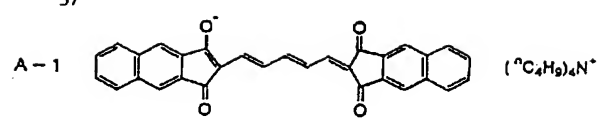
【化25】

(20)

特開2000-305258

37

38



[0091]

[化26]

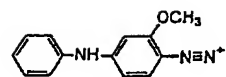
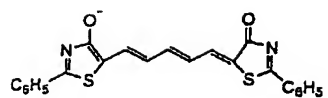
(21)

特開2000-305258

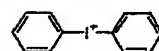
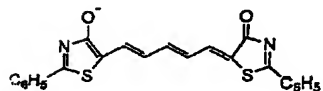
39

40

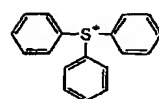
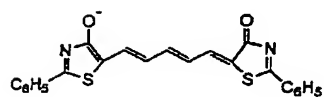
A-5



A-6



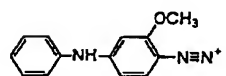
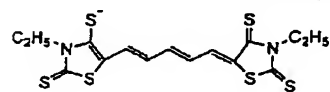
A-7



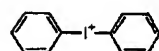
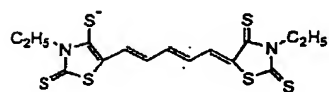
[0092]

* * [化27]

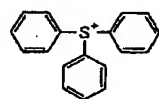
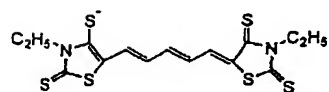
A-8



A-9

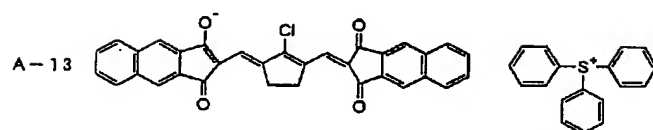
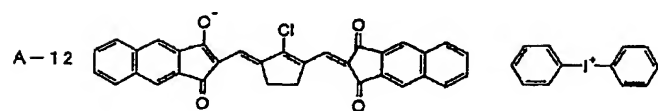
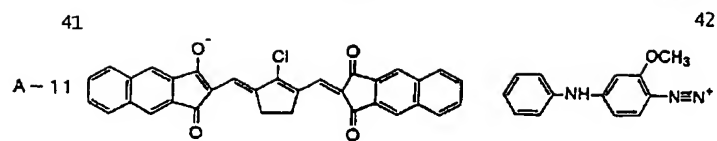


A-10



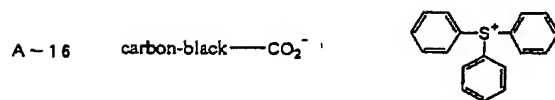
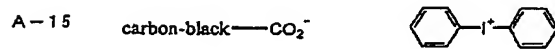
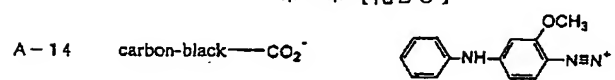
[0093]

[化28]



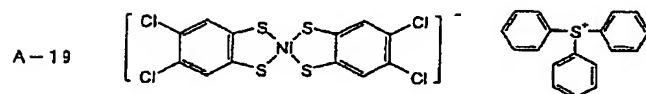
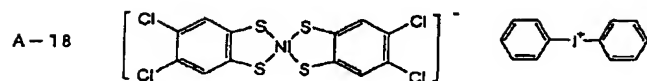
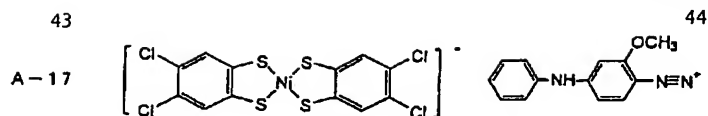
【0094】

* * 【化29】



【0095】

【化30】



【0096】本発明のポジ型平版印刷用材料における感光層に使用可能な赤外線吸収剤としては、上記の他、以下に示すようなオニウム塩構造を有するカチオン性赤外線吸収剤（CA-1～CA-44）を使用することでも

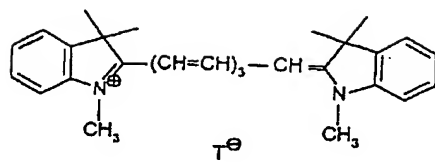
きる。

【0097】

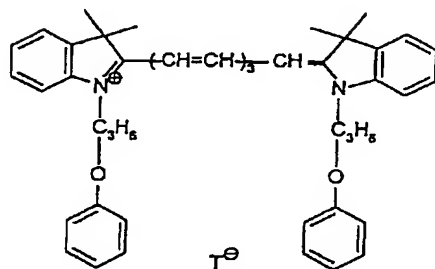
【化31】

45
CA-1

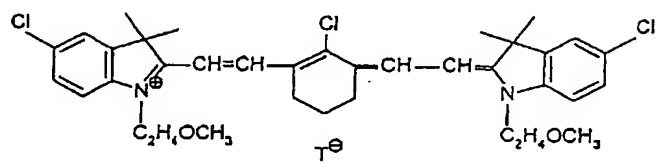
46



CA-2



CA-3



[0098]

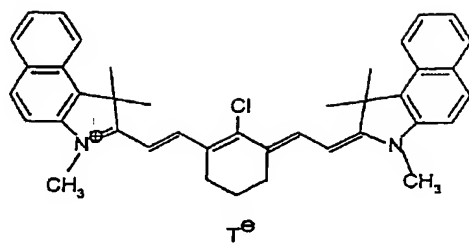
[化32]

(25)

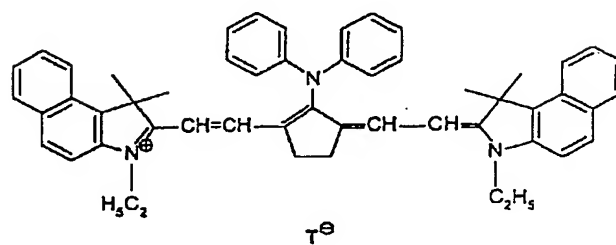
特開2000-305258

47
CA-4

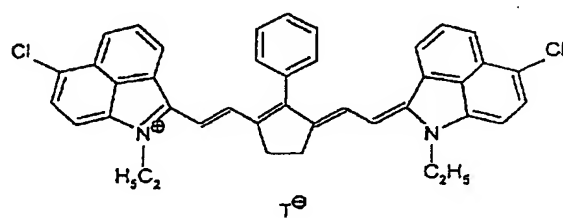
48



CA-5

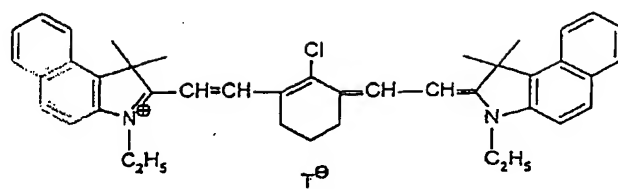


CA-6

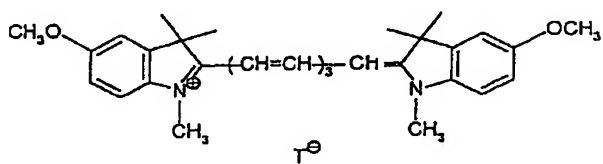


[0099]

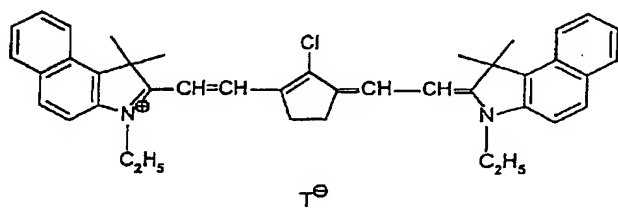
[化33]

49
CA-7

CA-8



CA-9

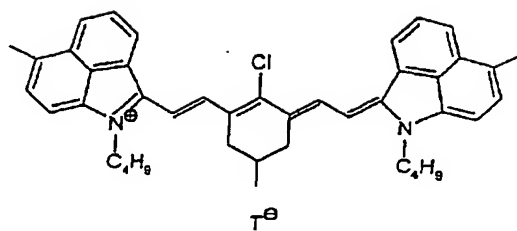


【0100】

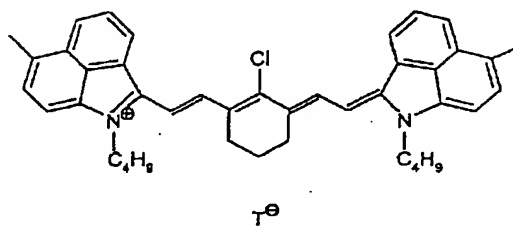
【化34】

51
CA-10

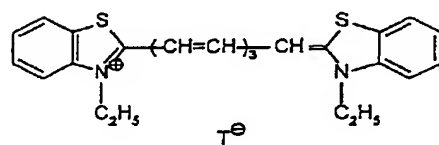
52



CA-11



CA-12



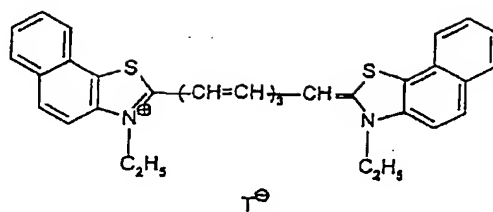
[0101]

[化35]

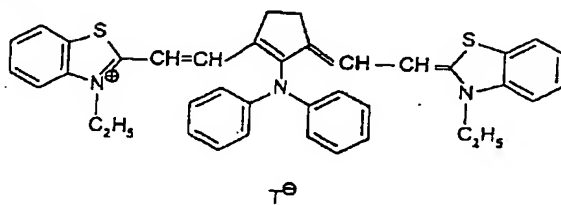
53

54

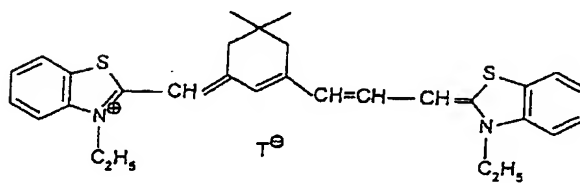
CA-13



CA-14



CA-15

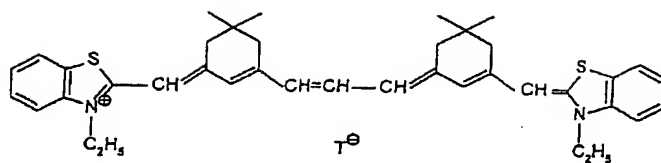


[0102]

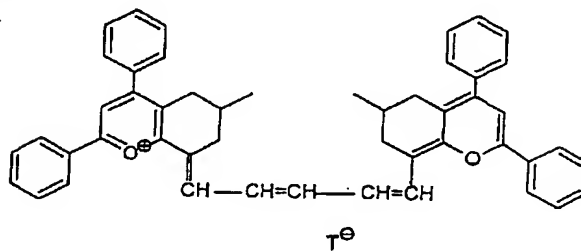
[化36]

55
CA-16

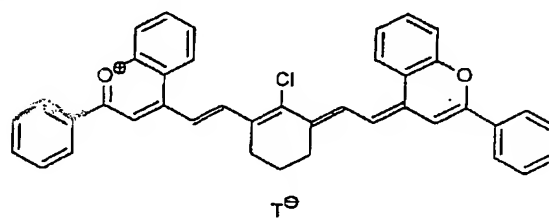
56



CA-17



CA-18

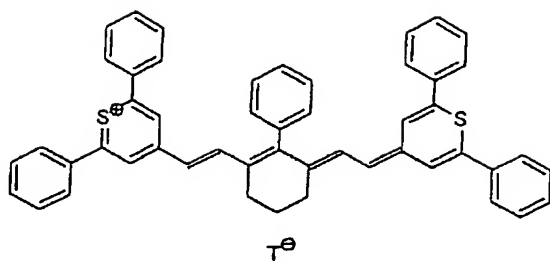


[0103]

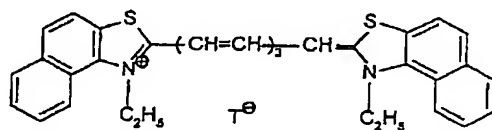
[化37]

57
CA-19

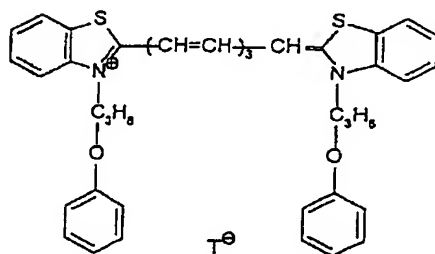
58



CA-20



CA-21



[0104]

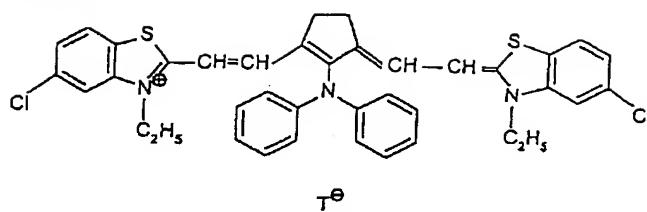
30 [化38]

(31)

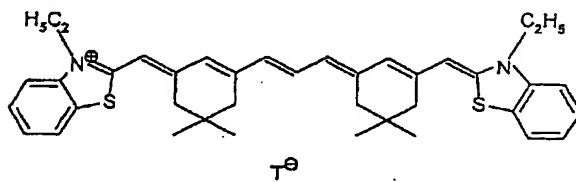
特開2000-305258

59
CA-22

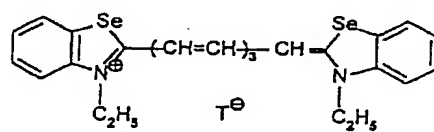
60



CA-23



CA-24

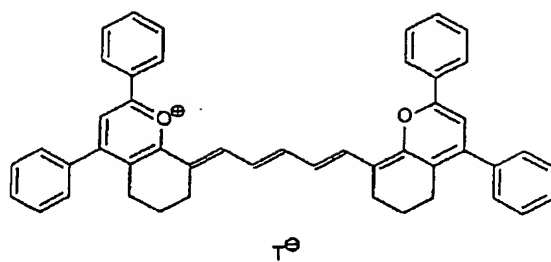


[0105]

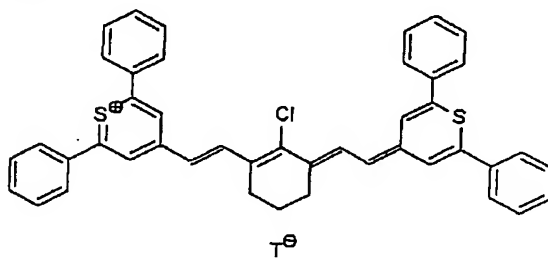
[化39]

61
CA-25

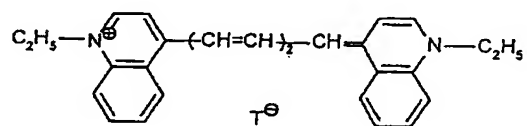
62



CA-26



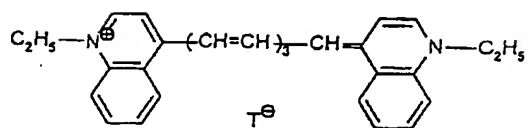
CA-27



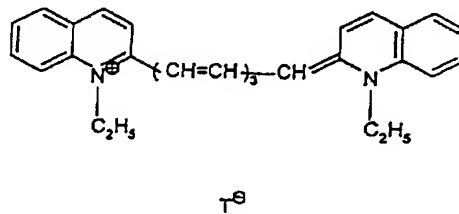
[0106]

[化40]

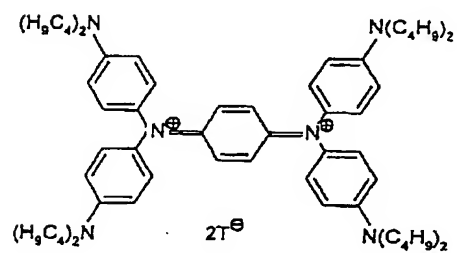
CA-28



CA-29



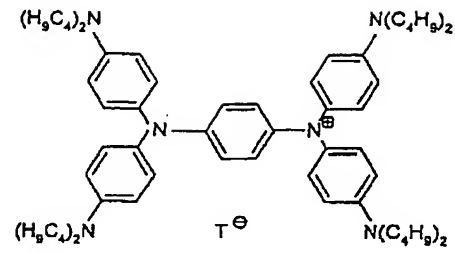
CA-30



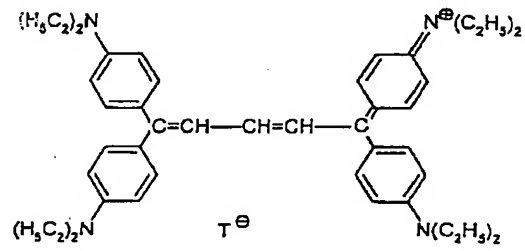
[0107]

[化41]

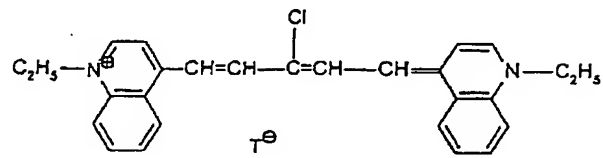
CA-31



CA-32



CA-33



[0108]

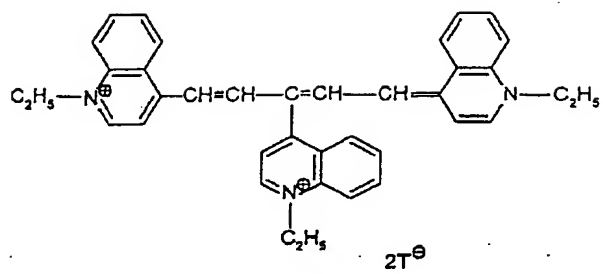
[化42]

(35)

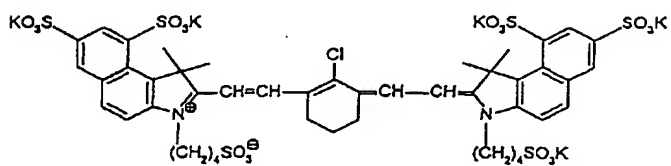
特開 2000-305258

67
CA-34

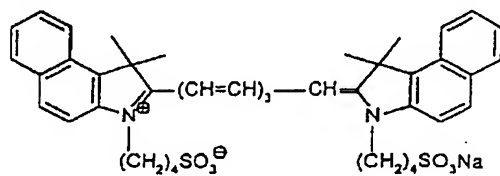
68



CA-35

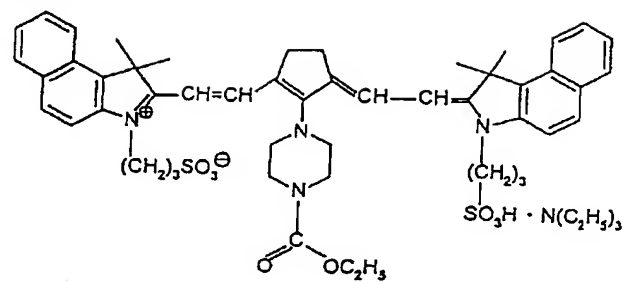


CA-36

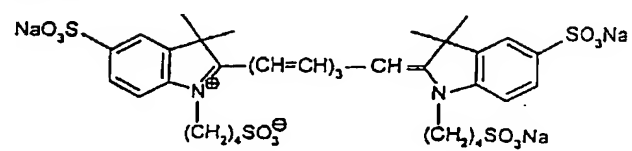


[0109]

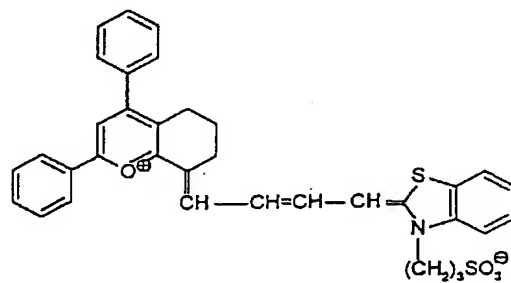
[化43]

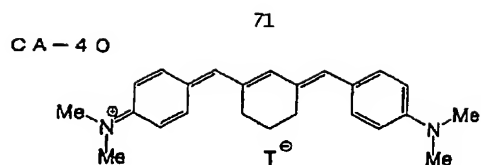
69
CA-37

CA-38



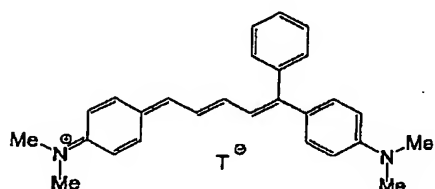
CA-39

[0110]
[化44]



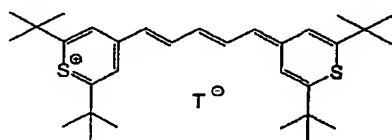
* [0111]
[化45]

CA-41



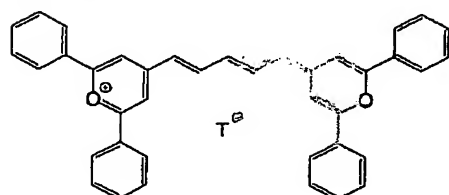
10

CA-42

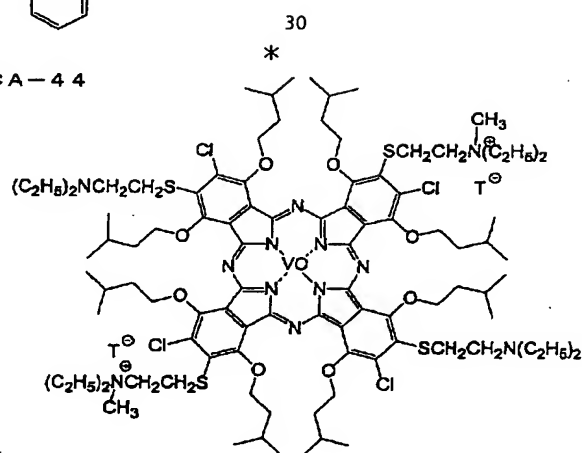


20

CA-43



CA-44



【0112】前記構造式中、T⁻は、1価の対アニオンを表し、好ましくは、ハロゲンアニオン(F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻)、ルイス酸アニオン(BF₄⁻、PF₆⁻、SbCl₆⁻、ClO₄⁻)、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオンである。

【0113】前記アルキルスルホン酸のアルキルとは、

炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を意味し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、

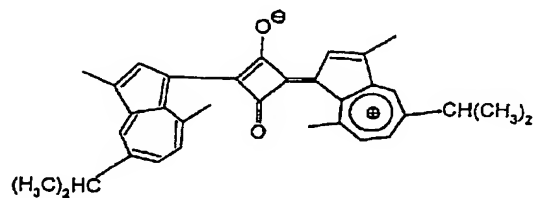
50

73

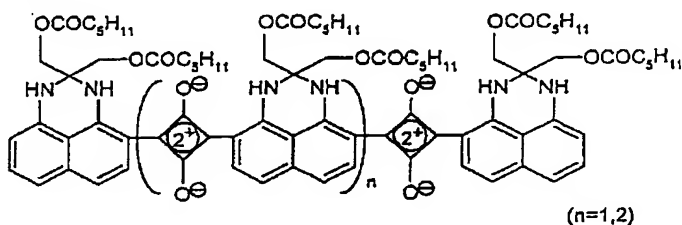
イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0114】また、前記アリールスルホン酸のアリールとは、1個のベンゼン環からなるもの、2又は3個のベ*10

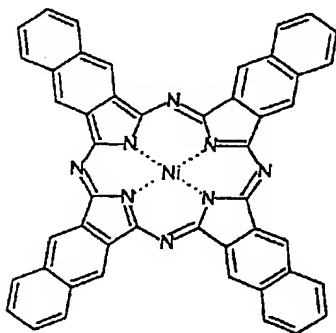
NA-1



NA-2



NA-3



74

*ベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを表し、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナプテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0115】また、以下のNA-1~NA-12に示す非イオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

【0116】

【化46】

(39)

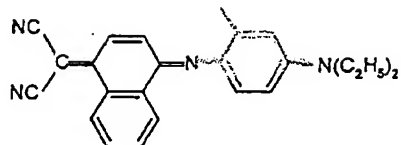
特開 2000-305258

76

NA-4

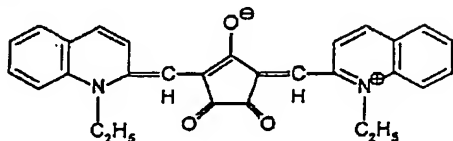
75

[0118]
[化48]



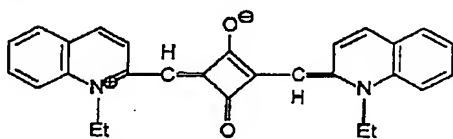
NA-5

10



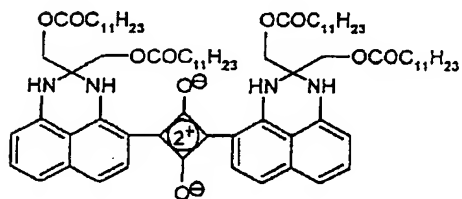
NA-6

20



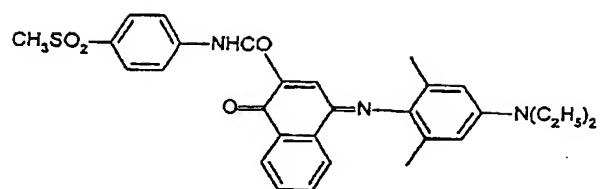
NA-7

30

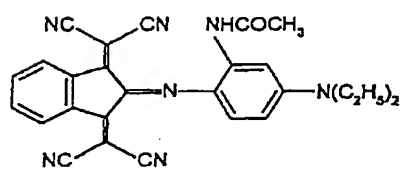


77
NA-8

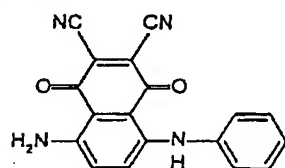
78



NA-9

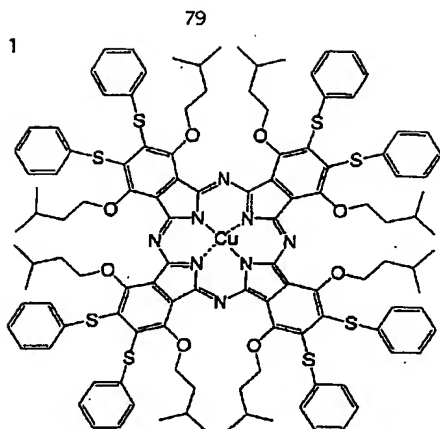


NA-10

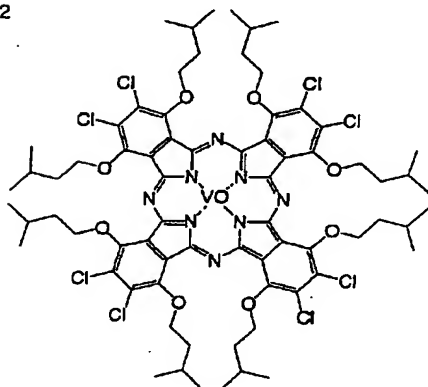


[0119]
[化49]

NA-11



NA-12



【0120】これらの赤外線吸収剤は、平版印刷用材料における感光層を構成する材料中に全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、特に好ましくは0.5~10重量%添加することができる。染料の添加量が0.01重量%未満であると、感度が低くなり、50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

【0121】本発明のポジ型平版印刷用材料における感光層を構成する材料には、さらに感度および現像ラチチュードを向上させる目的で、他の染料、顔料等を含有することもできる。他の染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニン染料、メチン染料、ジインモニウム染料、アミニウム染料、スクワリリウム色素、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0122】また、他の顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔

10

20

30

40

50

料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。例えば、顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0123】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0124】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0125】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0126】これらの染料又は顔料の平版印刷用材料における感光層を構成する材料全固形分に対する添加量は、0.01~50重量%が好ましく、更には0.1~10重量%が好ましい。また、染料の場合、特に好ましくは0.5~10重量%であり、顔料の場合、特に好ましくは1.0~10重量%の範囲で平版印刷用材料における感光層を構成する材料中に添加することができる。顔料又は染料の添加量が、0.01重量%未満であると感度向上効果が十分でなく、また、50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

【0127】これらの染料または顔料は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。また、上記の染料または顔料の中でも、赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが特に好ましい。また、染料および顔料は、2種以上併用してもよい。

【0128】本発明のポジ型平版印刷用材料における感光層を構成する材料には、種々の添加剤を添加することができる。例えば、他のオニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等は熱分解性物質として作用するので、このような物質を添加すると、10 画像部の現像液への溶解阻止性を向上させることができるので好ましい。

【0129】上記オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。本発明において用いられるオニウム塩として好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)、または、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、または特開平3-140140号公報に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、または同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、

【0130】J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, No v. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号公報、または特開平2-296514号公報に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 30 55 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 28 77 (1979)、欧州特許第370,693号、同2 50

33,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、または同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、またはJ. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0131】上記オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリンナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも、特に、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のようなアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0132】オニウム塩の平版印刷用材料における感光層を構成する材料全固形分に対する添加量は、好ましくは1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%である。

【0133】また、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。好適な染料として、油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI 145170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）、アイゼンスピロンブルーC-RH（保土ヶ谷化学（株）製）等、及び特開 昭62-293247号に記載されている染料を挙げる

ことができる。

【0134】これらの染料を添加すると、画像形成後の画像部と非画像部の区別が明瞭になるため、添加する方が好ましい。尚、添加量は、平版印刷用材料における感光層を構成する材料全固形分に対し、0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0135】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することもできる。環状酸無水物としては、米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。

【0136】フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0137】有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

【0138】上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の平版印刷版材料における感光層を構成する材料全固形分中に占める割合は、0.05～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～15重量%、特に好ましくは0.1～10重量%である。

【0139】また、本発明の平版印刷用材料における感光層を構成する材料には、現像条件に対する処理の安定性を向上させるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0140】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテ

ト、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0141】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。

【0142】上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の平版印刷用材料における感光層を構成する材料全固形分中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0143】本発明のポジ型平版印刷用材料における感光層を構成する材料中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているオナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン塩と塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げるることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0144】また、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、特願平7-18120号公報記載のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール化合物、および、特願平9-328937号公報等に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等を添加すると、保存安定性の点で好ましい。

【0145】更に、本発明のポジ型平版印刷用材料における感光層を構成する材料中には、必要に応じて塗膜に柔軟性等を付与するために可塑剤を添加することもできる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等を好適に用いることができる。

【0146】また、本発明のポジ型平版印刷用材料における感光層を構成する材料中には、塗布性を良好にするための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号

公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全平版印刷版用材料の0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0147】本発明のポジ型平版印刷用材料を用い、以下の平版印刷版の一般的製造方法によりポジ型平版印刷版を製造することができる。平版印刷版は、通常、上記各成分からなる本発明のポジ型平版印刷用材料における感光層を構成する材料を溶媒に溶かして適当な支持体上に塗布することにより製造する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感光性印刷版として用いられる場合は、一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。

【0148】塗布する方法としては種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて見かけの感度は大になるが、感光膜の被膜特性は低下する。この塗布層は、平版印刷版において感光層となる。

【0149】支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等を挙げることができる。

【0150】本発明で使用する支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元

素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来から公知公用の素材のアルミニウム板を適宜利用することができる。

【0151】本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0152】アルミニウム板は粗面化して用いるが、粗面化するに先立ち、所望により表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理を行うこともできる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせ合わせた方法も利用することができる。

【0153】このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0154】陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化被膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0155】陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用

される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0156】支持体と感光層との間には、必要に応じて、下塗り層を設けることもできる。下塗り層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0157】また、本発明においては、既述の如く下塗り層に本発明の必須構成成分である多官能アミン化合物を添加することもできる。この場合上記他の有機化合物とともに下塗り層を形成してもよいし、多官能アミン化合物のみにより下塗り層を形成してもよい。

【0158】この下塗り層は、次のような方法で設けることができる。水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物および/または多官能アミン化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して下塗り層を設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物および/または多官能アミン化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して下塗り層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物および/または多官能アミン化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましく

は2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。また、平版印刷用材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

【0159】下塗り層の被覆量は、2~200mg/m²が適当であり、好ましくは5~100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない場合がある。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0160】製造された平版印刷版は、通常、像露光、現像処理を施され、画像を形成する。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー、固体レーザー、半導体レーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0161】用いる現像液および補充液としては、従来から知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0162】これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂O（Mはアルカリ金属を表す。）の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特

開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0163】更に、自動現像機を用いて現像場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0164】上記現像液および補充液を用いて現像処理された平版印刷版は水水洗、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷用材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0165】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。本発明の平版印刷用材料を用いた平版印刷版も、この自動現像機にて処理を施すことができるものである。この自動現像機は一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながらポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0166】画像露光、現像、水洗および／またはリンスおよび／またはガム引きを施された後、平版印刷版上に不必要な画像部（例えば、原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合は、その不必要な画像部を消去する処置をとることもできる。消去方法としては、例えば、特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置した後に水洗する方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0167】以上の処理を施された平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができる。耐刷力を向上させる目的で、バーニング処理を施してもよい。平版印刷版をバーニング処理するには、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に平版印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後にスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にするとより好ましい。整面液の塗布量は一般に0.03~0.8g/m²（乾燥重量）が適当である。

【0168】整面液が塗布された平版印刷版を乾燥した後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱してもよい。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

【0169】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来から行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することもできる。

【0170】このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等に組込まれ、用紙等の印刷に用いられる。

【0171】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

<水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子の合成>
<共重合体Pの合成>攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツ口フラスコにメタクリル酸31.0g（0.36モル）、クロロギ酸エチル39.1g（0.36モル）及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g（0.36モル）を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0172】この反応混合物に、p-アミノベンゼンサルホンアミド51.7g（0.30モル）を加え、湯浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、得られた混合物を水1L中にこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これに水500mlを加えてスラリーにした後、このスラリーをろ過し、

得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

【0173】次に、攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた100ml三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド5.04g(0.0210モル)、メタクリル酸エチル2.05g(0.0180モル)、アクリロニトリル1.11g(0.021モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物にラジカル重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(商品名:「V-65」、和光純薬(株)製)0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニル

*ルフェニル)メタクリルアミド5.04g、メタクリル酸エチル2.05g、アクリロニトリル1.11g、N,N-ジメチルアセトアミド20g及び上記「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、得られた混合物をさらに65℃で2時間攪拌した。反応終了後、メタノール40gを混合物に加え冷却し、得られた混合物を水2L中にこの水を攪拌しながら投入し、30分間混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出して乾燥し、白色固体の共重合体P15gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、この共重合体Pの重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ、 5.3×10^4 であった。

【0174】[実施例1~5]以下の組成の感光液1を調製した。

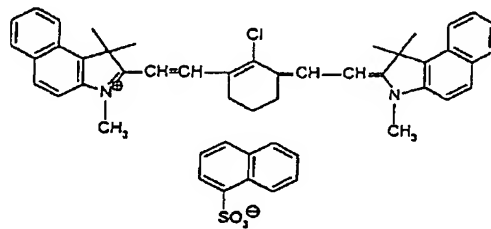
<感光液1の組成>

- ・下記表1に示される多官能アミン化合物(A~Eのいずれか) 0.10g
- ・赤外線吸収剤(IR-1) 0.20g
- ・m,p-クレゾールノボラック(m/p比=6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有) 1.0g
- ・ビクトリアビュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.02g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製) 0.05g
- ・γ-ブチロラクトン 3.0g
- ・メチルエチルケトン 8.0g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 7.0g

【0175】

※ ※【化50】

【IR-1】



【0176】

【表1】

表1

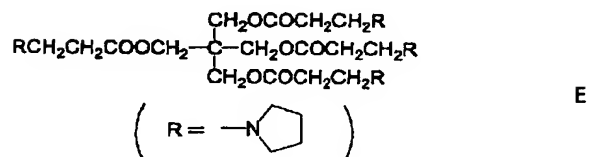
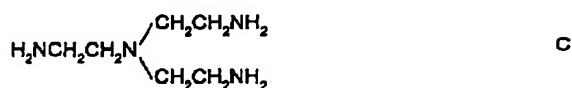
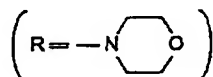
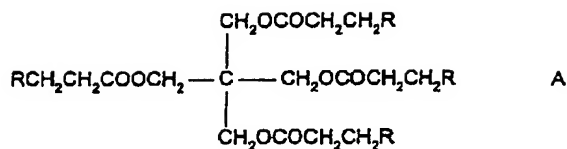
	多官能アミン化合物の種類
実施例1	A
実施例2	B
実施例3	C
実施例4	D
実施例5	E

【0177】なお、上記表1中の多官能アミン化合物A

40 ~Eは、それぞれ下記構造式で表されるものである。

【0178】

【化51】



【0179】＜支持体の作製＞厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのバミスー水懸濁液を用いてこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。このアルミニウム板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次に、このアルミニウム板を、7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗、乾燥し、さらに下記下塗り液Aを塗布し、塗膜を90℃で1分間乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m²であった。

【0180】（下塗り液Aの組成）

・β-アラニン	0.50g
・メタノール	95g
・水	5.0g

上記得られた支持体の下塗り層上に、乾燥後の塗布量が1.8g/m²になるよう前記感光液1を塗布し、平版印刷版を得た。これを、実施例1～5とした。

【0181】〔比較例1〕前記感光液1の調製において、本発明における多官能アミン化合物を添加しない他は、実施例1～5と同様にして感光液H1を調製した。得られた感光液H1を用いた他は、実施例1～5と同様にして平版印刷版を製造し、これを比較例1とした。

【0182】〔比較例2〕前記感光液1の調製において、本発明における多官能アミン化合物に代えて、エタノールアミンを用いた他は、実施例1～5と同様にして感光液H2を調製した。得られた感光液H2を用いた他は、実施例1～5と同様にして平版印刷版を製造し、これを比較例2とした。

【0183】〔比較例3〕前記感光液1の調製において、本発明における多官能アミン化合物に代えて、トリ-n-ブチルアミンを用いた他は、実施例1～5と同様にして感光液H3を調製した。得られた感光液H3を用いた他は、実施例1～5と同様にして平版印刷版を製造し、これを比較例3とした。

【0184】〔実施例6～10〕下記組成の感光液2を調製した。

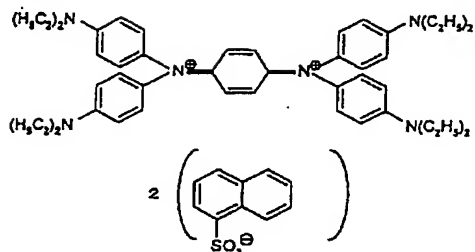
<感光液2の組成>

- ・下記表2に示される多官能アミン化合物(A~Eのいずれか) 0.10g
- ・赤外線吸収剤(IR-2) 0.20g
- ・前記方法により合成した共重合体P 0.7g
- ・実施例1~5で使用したm,p-クレゾールノボラック 0.3g
- ・ビクトリアビュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.02g
- ・フッ素系界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製) 0.05g
- ・γ-ブチロラクトン 3.0g
- ・メチルエチルケトン 8.0g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 7.0g

【0185】

【化52】

【IR-2】



【0186】

【表2】

表2

	多官能アミン化合物の種類
実施例6	A
実施例7	B
実施例8	C
実施例9	D
実施例10	E

【0187】なお、上記表2中の多官能アミン化合物A~Eは、それぞれ前記の通りである。

【0188】前記実施例1~5で得られたと同一の支持体に、塗布量が1.8g/m²になるよう感光液2を塗布し、平版印刷版を得た。これを実施例6~10とした。

【0189】【比較例4】前記感光液2の調製において、本発明における多官能アミン化合物を添加しない他は、実施例6~10と同様にして感光液H4を調製した。得られた感光液H4を用いた他は、実施例6~10と同様にして平版印刷版を製造し、これを比較例4とした。

【0190】【比較例5】前記感光液2の調製において、本発明における多官能アミン化合物に代えて、エタノールアミンを用いた他は、実施例6~10と同様にして感光液H5を調製した。得られた感光液H5を用いた

他は、実施例6~10と同様にして平版印刷版を製造し、これを比較例5とした。

【0191】【比較例6】前記感光液1の調製において、本発明における多官能アミン化合物に代えて、トリ-n-ブチルアミンを用いた他は、実施例6~10と同様にして感光液H6を調製した。得られた感光液H6を用いた他は、実施例6~10と同様にして平版印刷版を製造し、これを比較例6とした。

【0192】【実施例11】下記組成の下塗り液Bを調製した。<下塗り液Bの組成>

- ・前記多官能アミン化合物A 1.0g
- ・メタノール 70g

【0193】実施例1~5<支持体の作製>において、塗布した下塗り液Aを下塗り液Bに変更し、乾燥後の塗布量が22mg/m²になるようにしたことを除き、実施例1~5と同様にして支持体を作製した。さらに、この支持体の下塗り層上に、乾燥後の塗布量が1.8g/m²になるよう前記比較例1で調製した感光液H1を塗布し、平版印刷版を得た。これを、実施例11とした。

【0194】【実施例12】実施例11で作製した支持体の下塗り層上に、乾燥後の塗布量が1.8g/m²になるよう前記比較例4で調製した感光液H4を塗布し、平版印刷版を得た。これを、実施例12とした。

【0195】【実施例13~16】前記実施例5(多官能アミン化合物としてEを使用したもの)における感光液1の調製において、赤外線吸収剤を、IR-1から、各実施例毎に以下に示すIR-3~IR-6にそれぞれ代えた他は、実施例5と同様にして感光液3を調製した。得られた感光液3を用いた他は、実施例5と同様にして平版印刷版を製造し、これを実施例13~16とした。

【0196】

【表3】

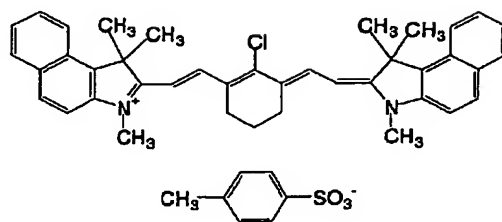
表 3

	赤外線吸収剤の種類
実施例 13	I R-3
実施例 14	I R-4
実施例 15	I R-5
実施例 16	I R-6

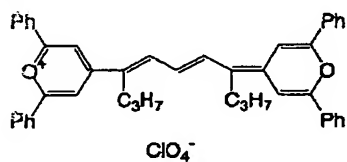
* [0197]
[化53]

*

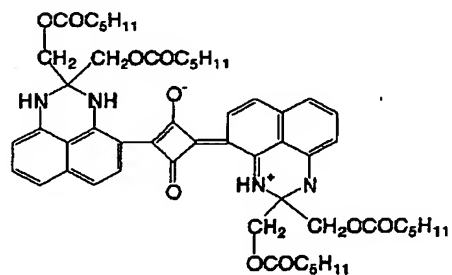
I R-3



I R-4

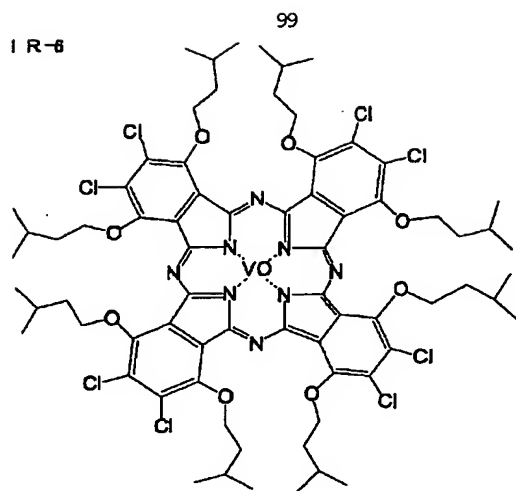


I R-5



[0198]
[化54]

IR-6



【0199】上記のように作製した実施例1～16、および比較例1～6の各平版印刷版について、下記の基準に基づき性能評価を行った。

【0200】＜感度および現像ラチチュードの評価＞実施例1～16および比較例1～6の平版印刷版を、下記表4に示すように、波長840nmの半導体レーザ、または波長1064nmのYAGレーザを用いて露光した。どちらのレーザを用いるかについては、含まれる赤外線吸収染料の吸収波長に応じて下記表4に示すように適宜選択した。露光後、富士写真フイルム（株）製現像液DP-4、リンス液FR-3（1：7）を仕込んだ自動現像機（「PSプロセッサ900VR」、富士写真*

表4

	(多官能) アミン化合物の種類	赤外線吸収剤の種類	露光波長 (nm)	感度 (mJ/cm ²)	現像ラチチュード* (mJ/cm ²)	保存安定性 (mJ/cm ²)
実施例1	A	IR-1	840	120	5	5
実施例2	B	IR-1	840	115	15	10
実施例3	C	IR-1	840	125	10	5
実施例4	D	IR-1	840	120	10	5
実施例5	E	IR-1	840	120	5	5
実施例6	A	IR-2	1064	120	5	5
実施例7	B	IR-2	1064	125	10	15
実施例8	C	IR-2	1064	120	15	10
実施例9	D	IR-2	1064	125	10	10
実施例10	E	IR-2	1064	125	0	5
実施例11	A	IR-1	840	120	5	5
実施例12	A	IR-2	1064	115	15	10
実施例13	E	IR-3	840	125	5	10
実施例14	E	IR-4	840	130	5	10
実施例15	E	IR-5	840	125	10	5
実施例16	E	IR-6	840	125	5	10
比較例1	—	IR-1	840	140	30	40
比較例2	エタノールアミン	IR-1	840	画像が形成されず		
比較例3	トリ-n-ブチルアミン	IR-1	840	わずかに画像が形成（非画像部残膜）		
比較例4	—	IR-2	1064	145	40	40
比較例5	エタノールアミン	IR-2	1064	画像が形成されず		
比較例6	トリ-n-ブチルアミン	IR-2	1064	わずかに画像が形成（非画像部残膜）		

*フイルム（株）製）を用いて現像した。現像液DP-4は、1：6で希釈したものと1：12で希釈したものの二水準を用意した。

【0201】上記DP-4の1：6で希釈した現像液にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザの照射エネルギーを求め、感度の指標（mJ/cm²）とした。この測定値（mJ/cm²）が小さいほど、平版印刷版の感度が高いことを示す。

【0202】次に、標準である1：6で希釈した現像液DP-4と、より希薄な1：12で希釈した現像液DP-4にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザの照射エネルギーを求め、両者の感度の差を現像ラチチュードの指標とした。その差が小さいほど現像ラチチュードが良好であり、20mJ/cm²以下であれば、実用可能なレベルである。

【0203】＜保存安定性の評価＞実施例1～16および比較例1～6の平版印刷版を温度60℃、湿度45%RHの環境下で3日間保存し、その後、前記と同様の方法でレーザ露光および現像を行い、同様に感度を求め（1：6で希釈した現像液DP-4使用）、前記の結果と比較しその差を求め、保存安定性の指標とした。感度の変動は、20mJ/cm²以下であれば、保存安定性は良好であり、実用可能なレベルである。以上の各評価の結果を表4に示す。

【0204】

【表4】

【0205】上記結果から、実施例1～16の平版印刷版は、比較例1～6の平版印刷版に比べ、赤外線レーザ

に対する感度が高く、また、前記2水準の現像液を用いたときのそれぞれの感度の差が格段に小さく、十分に実用可能な現像ラチチュードを有することが分かる。

【0206】更に、実施例1～16の平版印刷版は全てにおいて、比較例1～6の平版印刷版に比べ、保存前後における感度変動が極めて小さく、保存安定性に優れ、十分に実用可能なレベルを満足している。

【0207】一方、多官能でないアミン化合物を用いた比較例2、3、5および6では、十分な画像を形成することができず、あるいは非画像部に残膜の残るわずかな*10

*画像しか得られなかった。

【0208】

【発明の効果】本発明のポジ型平版印刷用材料は、赤外線照射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて、直接コンピュータ等のデジタルデータから製版することができ、上記赤外線レーザーに対し高感度で、かつ現像ラチチュードに優れ、しかも長期での保存安定性に優れる。従って、赤外線レーザーにより直接書き込み可能なダイレクト製版用印刷版として、好適に用いられるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA04 AB03 AC08
AD03 CB14 CB15 CB42 CB52
CC20 FA03 FA17
2H096 AA07 AA08 BA16 BA20 EA04
GA08
2H114 AA04 AA24 BA01 BA10 DA03
DA32 DA34 DA41 DA52 DA53
EA10 FA18